含硫黄金属錯体による酸化防止の作用機構

山 田 輝 明*・神 谷 佳 男*

Mechanism of Antioxidant Action of Sulphur Containing Transition Metal Complexes.

Teruaki YAMADA* and Yoshio KAMIYA*

This is a review on the antioxidant action of transition metal dialkyldithiophosphates and dialkyldithiocarbamates in autoxidation of hydrocarbon. These complexes interrupt autoxidation by trapping chain-propagating peroxy radicals and by decomposition of hydroperoxides into non-radical products. Trapping peroxy radicals occurs at sulphur atom or at central metal atom of these complexes. Hydroperoxide decomposition proceeds in three stages, *i.e.* a fast homolytic decomposition followed by an induction period, and a fast heterolytic decomposition. In the first or the second stage, these complexes change into ionic catalysts which are responsible for the heterolytic decomposition of the third stage. The kinetics, the products and the mechanisms of inhibition by these complexes are summarized.

1. はじめに

有機化合物が、200℃以下で、大気中の酸素（分子状の酸素）によって酸化される反応は、自動酸化反応¹⁾と呼ばれる。この反応は、次の（式1）から（式6）のようなフリーラジカルの連鎖反応機構で進む。

（開始反応）

（連鎖成長反応）

（停止反応）

この反応の進行に大きく寄与する物質が二つある。一つは、（式2）の反応で生成するペルオキシラジカル（ $ROO\cdot$ ）である。反応系に最も多く存在するラジカルで、

連鎖の主な担体である。もう一つは、（式3）の反応で生成するヒドロペルオキシド（ $ROOH$ ）である。分解してラジカルを生成し、連鎖の開始に寄与する。

従って、自動酸化反応の進行を阻害するには、

イ）ペルオキシラジカルを捕捉して連鎖を切断する、

ロ）ヒドロペルオキシドを非ラジカル物質に分解する、という二つの方法が考えられる。酸化防止剤として古くから知られているフェノール系化合物、アミン系化合物は、（イ）の機能を有するラジカル捕捉剤である。本稿で扱う含硫黄金属錯体は、（イ）、（ロ）の両方の機能を有する。この錯体は、調製も容易で、機能的にも優れている（特に高温での酸化防止に有効である）ことから、潤滑油や、ゴム、プラスチックなどの酸化防止剤として広く用いられている。

この含硫黄金属錯体の酸化防止の作用機構については、英国を始めとする各国における長年の研究²⁾により、未だ未知の部分を残しているとはいえ、かなりの部分が解明され、その反応の全貌をつかむことが可能になってきた。本稿は、含硫黄金属錯体による酸化防止の作用機構に関する、最近の報告を中心とした総括的なまとめである。

この総説は、主として「ペルオキシラジカルと含硫黄金属錯体との反応」（2.）、「ヒドロペルオキシドと含硫黄金属錯体との反応」（3.）の二部より成り、それぞれ

* 東京大学工学部反応化学科（XXXXXXXXXX）

* Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering University of Tokyo（XXXXXXXXXX）

の部は、1) 速度論、2) 生成物、3) 反応機構、の三章より構成されている。含硫黄金属錯体(ML_2)の中では、含硫黄亜鉛錯体(ZnL_2)が、含硫黄銅錯体(CuL_2)、含硫黄ニッケル錯体(NiL_2)よりも一般的であるため、本稿でも亜鉛錯体に関する記述が、他の錯体のものより多い。含硫黄配位子(L)として最も一般的なものは、 $(RO)_2PS_2$ と R_2NCS_2 である。また、ヒドロペルオキシド(ROOH)としては、クミルヒドロペルオキシド($PhCMe_2OOH$)と*t*-ブチルヒドロペルオキシド($(CH_3)_3COOH$)がよく用いられる。

2. ペルオキシラジカルと含硫黄金属錯体との反応

2.1. 速度論

2.1.1. 反応速度定数(k_{inh}) 含硫黄金属錯体(ML_2)存在下、炭化水素(RH)の酸化における、反応初期の酸素吸収速度は、(式7)で表わされる。

$$(-d[O_2]/dt)_{inh} = (k_p[RH]R_i)/(n k_{inh} [ML_2]) \quad (7)$$

ただし、停止反応(式4)、(式5)、(式6)が

(n は、一分子の ML_2 と反応する $ROO\cdot$ の数)

で表わされ、(式8)が律速である時に限られる^{3,4)}。 R_i (開始反応速度)、 k_p (連鎖成長反応速度定数)が既知である場合、 $(-d[O_2]/dt)_{inh}$ (酸素吸収速度)を測定することによって $n k_{inh}$ を求めることができる。この方法によって求めた $n k_{inh}$ の値は、金属や配位子の種類に関係なく、大体、 $10^3 \sim 10^4 M^{-1}s^{-1}$ である。 $Zn[(RO)_2PS_2]_2$ を用いた時(RH=スチレン、シクロヘキセン、テトラリン、50℃)、 $n k_{inh} = 1.3 \times 10^3 \sim 8.9 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$ で、平均は、 $4.2 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$ であった⁴⁾。 $Ni[(RO)_2PS_2]_2$ では(同様な条件下で)、 $n k_{inh} = 3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$ ⁵⁾、 $Cu[(i-PrO)_2PS_2]_2$ では(RH=デヒドロアントラセン)、非常に大きく、 $n k_{inh} > 10^6 M^{-1}s^{-1}$ となる⁶⁾。ただし、(式7)において、 $[RH]$ 、 $[ML_2]$ 、さらには R_i が、1以外の指数を持つという報告も多くあり⁷⁻⁹⁾、 $n k_{inh}$ 値の文献による差は小さいとは言えない。

$n k_{inh}$ を求める、もう一つの方法は、光によって発生させたペルオキシラジカルが、含硫黄金属錯体との反応によって減少する速度を、ESRによって測定する方法である。たとえば、 $Ni[(n-BuO)_2PS_2]_2$ -*t*-ブチルヒドロペルオキシド系では、

$$-d[(CH_3)_3COOH]/dt = n k_{inh} [(CH_3)_3COO\cdot][NiL_2] \quad (10)$$

が成り立ち、 $n k_{inh} = \sim 2 \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$ (179~258 K)であった⁵⁾。ただし、 $Zn[(i-PrO)_2PS_2]_2$ 、 $Ni[(i-PrO)_2PS_2]_2$ の場合、 $[ML_2]$ について0次となった(ダイマーの生成、金属錯体とヒドロペルオキシドとの錯体生成などが原因として考えられる)。

2.1.2. 捕捉されるペルオキシラジカル数(n) 一分子の含硫黄金属錯体によって捕捉されるペルオキシラジカル数、 n は、

$$n = R_i/(-d[ML_2]/dt) \quad (11)$$

によって求めることができる。この方法によると、ニッケル錯体の場合、約2、 $Cu[Et_2PS_2]_2$ の場合、約1、 $Cu[(i-PrO)_2PS_2]_2$ の場合、0.5となる^{5,6)}。

n 値は、誘導期(τ)から(式12)を用いて求めることもできる。

$$n = R_i\tau/[ML_2] \quad (12)$$

この方法で、Howard⁴⁾らは、 $Zn[(i-PrO)_2PS_2]_2$ -テトラリン(あるいは、シクロヘキサン、9,10-デヒドロアントラセン)系、50℃で、 $n \approx 1$ を得ている。しかしながら、Ivanov^{2b)}らは、種々の金属錯体とクメンの系(60℃)で n 値を求めたところ、金属の種類 $M=Zn$ 、 Ni 、 Cu 、 Co や、配位子の種類($L=(i-PrO)_2PS_2$ 、 $(i-BuO)_2PS_2$ 、 $(n-HexO)_2PS_2$ など)によらず、 $n \approx 2$ を得ている。この値はBurn³⁾によって得られたものと非常に近い。この第二の方法では、基質や反応生成物がペルオキシラジカルを捕捉する場合には、その分、 n の値が大きくなるので注意を要する。

2.2. 生成物

2.2.1. ペルオキシラジカルに由来する生成物 酸素で飽和させたクロロベンゼン中で、アゾクメン($PhMe_2CN=N CMe_2Ph$)を熱分解すると、クミルペルオキシラジカル($PhCMe_2OO\cdot$)が生成する。この反応系の、各種含硫黄金属錯体存在下における生成物を表1に示す。

錯体が存在しない時、生成物はアセトフェノン50%、 α -クミルアルコール27%であるが、亜鉛錯体が存在すると、アセトフェノンが減少し、 α -クミルアルコールは生成しない。銅、ニッケル錯体では、アセトフェノン、 α -クミルアルコールは減少し、 α -メチルスチレンが生成する。 α -クミルアルコールの存在は、クミルオキシラジカル($PhCMe_2O\cdot$)が中間体として存在していることを示している。

2.2.2. 含硫黄金属錯体に由来する生成物 $Zn[(i-PrO)_2PS_2]_2$ とペルオキシラジカルとの反応では、ジスルフィド($[(i-PrO)_2PS_2]_2$)が生成する¹⁰⁾。

$Cu[R_2NCS_2]_2$ の場合には、ESRによる測定が可能なることもあり、詳細に研究されている^{6,11-17)}。 $Cu[Et_2\cdot$

Table 1 Radical derived products from reaction of cumylperoxy radicals with transition metal complexes at 50°C.

Complex	Acetophenone (%)	α -Methylstyrene (%)	α -Cumyl alcohol (%)	Reference
—	50	—	27	5)
Zn [(i-PrO) ₂ PS ₂] ₂	35	—	—	
Ni [(i-PrO) ₂ PS ₂] ₂	16	41	13	5)
Ni [n-Bu ₂ NCS ₂] ₂	14	30	17	5)
Cu [(i-PrO) ₂ PS ₂] ₂	11	65	4	6)
Cu [i-Pr ₂ NCS ₂] ₂	1	62	27	6)

Fig. 1

NCS₂]₂-*tert*-ブチルヒドロペルオキシド系においては、銅錯体の減少と共に、錯体 1、錯体 2、錯体 3、が次々と生成消滅し、最終的には、定量的に CuSO₄ が生成する(図 1)。

2.3. 反応機構 含硫黄金属錯体とペルオキシラジカルとの反応については、幾つかの反応機構が考えられている。

イ) 含硫黄金属錯体の硫黄原子からペルオキシラジカルへの電子移動を伴う機構^{4, 10, 18)}。

Scheme 1

Scheme 2

ロ) 含硫黄金属錯体の P=S 結合へのペルオキシラジカルの付加を伴う機構¹⁰⁾。

Scheme 3

イ), ロ) 共に、ジスルフィドが生成するという実験結果と矛盾しないが、(式 14, 16) 中のラジカル中間体を ESR で観測する試み¹⁹⁾は、成功したとは言い難い。

ハ) 電子移動あるいは S_N2 で、含硫黄金属錯体の配位子がペルオキシラジカルによって置換される機構⁴⁾

Scheme 4

配位子のラジカル (L $\cdot$) の存在を支持する実験結果としては、亜鉛錯体存在下におけるスチレンの酸化においては、酸素吸収速度式(7)が [スチレン]^{1.5} を含むこと⁹⁾ (スチレンからのペルオキシラジカルの他に、金属錯体からもラジカルが生成していることを示す)、亜鉛錯体の光による分解によってラジカル (24.7~24.9 G) が生成すること⁴⁾ などがある。しかし、もし配位子のラジカルが存在すれば、それがオレフィンに付加して、連鎖成長に寄与するはずであるから、Burn¹⁰⁾は、インデンの酸化が亜鉛錯体存在下で促進されなかった事実から、配位

子のラジカルの存在を疑っている。

二) ペルオキシラジカルによる, 含硫黄金属錯体の配位子中の硫黄原子の酸化を伴う機構¹¹⁾

Scheme 5

それぞれの錯体の構造は, ESR のスペクトルに基づいており, 信頼できるスキームである。ただし, $\text{L} = \text{R}_2\text{NCS}_2$, $\text{M} = \text{Cu}$ 以外の錯体の場合に, このスキームが適用できるかどうかは明らかではない。

3. ヒドロペルオキシドと含硫黄金属錯体との反応

3.1. 速度論 含硫黄金属錯体とヒドロペルオキシドとの反応の, 反応初期の速度は(式19)で表わされる。

$$-d[\text{ML}_2]/dt = -(1/m)(d[\text{ROOH}]/dt) = k_1[\text{ROOH}][\text{ML}_2] \quad (19)$$

(m : 1モルの ML_2 が分解する ROOH のモル数)

表2は, 各種金属錯体による k_1 の値である。亜鉛錯

Fig. 2 Decomposition of PhCMe_2OOH (0.25 M) in PhCl at 70°C by $\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ (0.0025 M). (Ref. (23)).

体の場合にのみ, ヒドロペルオキシドの分解速度と金属錯体の減少速度が同一となる。

ちなみに, 含硫黄金属錯体とヒドロペルオキシドとの反応によって生成するラジカルの生成速度を, ラジカル捕捉剤(ガルビノキシルラジカルなど)を用いて測定すると, $\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2 > \text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2 > \text{Ni}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2 > \text{Ni}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ となり, k の値は表2の値の数倍であった²⁴⁾。

$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ の場合には, 非常に興味深いことに, 図2に示すように, 三段階でヒドロペルオキシドが分解する。二次反応でヒドロペルオキシドが分解する第一段階の後, 誘導期とも言える第二段階があり, その後, 一次反応でヒドロペルオキシドの急速な分解が起こる。

金属錯体の濃度が高いほど, 第一段階の反応は速く, 第二段階の誘導期は長い。水素供与性のラジカル捕捉剤は, 第二段階を長くするが, 第一, 第三段階には影響を与えない。酸素は, 第一段階を短かくし, 第三段階の反応を速くする効果がある²³⁾。

Table 2 Rate constants for the initial reaction between transition metal complexes and alkyl hydroperoxide.

Complex	Hydroperoxide	$k(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	Temperature ($^\circ\text{C}$)	m	Reference
$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	PhCMe_2OOH	0.020	70	1	21)
$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	PhCMe_2OOH	0.015	70	1	24)
$\text{Ni}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	PhCMe_2OOH	0.004	30	~5	22)
$\text{Ni}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$	PhCMe_2OOH	0.15	30	~5	22)
$\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	2.4	30	5	23)

Fig. 3 The change in the concentration of $\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ with respect to time after the addition of $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ (0.01 M) at 30°C (Ref. (22)).

$\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ の場合にも、金属錯体は三段階で減少する²²⁾ (図3)。

第二段階が始まる時点で、錯体の70~90%は消滅している。第二段階の長さは、 $[\text{CuL}_2]/[\text{ROOH}]$ に比例する。ただし、 $\text{Cu}[\text{R}_2\text{NCS}_2]_2$ の場合には、錯体は一段階で減少し、(式20)が成り立つ。

$$-d[\text{CuL}_2]/dt = k_2[\text{ROOH}]^2 \quad (20)$$

$\text{Ni}[(n\text{-BuO})_2\text{PS}_2]_2$ -クミルヒドロペルオキシド系においても、 $[\text{ROOH}]/[\text{NiL}_2]=50\sim 100$ の時、図4のような三段階で、 $[\text{ROOH}]/[\text{NiL}_2]=1\sim 13$ の時、一段階で反

Fig. 4 Decomposition of PhCMe_2OOH ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) in PhCl at 110°C by $\text{Ni}[(n\text{-BuO})_2\text{PS}_2]_2$ (1×10^{-4}) (Ref. (43)).

応が進む²⁵⁾。

3.2. 生成物

3.2.1. ヒドロペルオキシドに由来する生成物 ヒドロペルオキシドの分解様式には、イオン分解とラジカル分解の二種類ある。クミルヒドロペルオキシド(PhCMe_2OOH)の場合、前者の生成物は、フェノール(PhOH)、アセトン(Me_2CO)であり、後者のそれは、アセトフェノン(PhCOMe)、 α -メチルスチレン(PhCMeCH_2)、 α -クミルアルコール(PhCMe_2OH)である。従って、生成物から、その反応様式を推定することが可能である。表3に示すように、一般に、 $[\text{ROOH}]/[\text{ML}_2]$ が非常に

Table 3 Products of the decomposition of cumene hydroperoxide by transition metal complexes at 30°C (Ref. (2a)).

Complex	$\frac{[\text{ROOH}]^*}{[\text{ML}_2]}$	Acetophenone (%)**	α -Methylstyrene (%)	α -Cumyl alcohol (%)	Phenol (%)	Acetone (%)
$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	1	—	5	100	—	—
$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	10^4	16	6.5	7	80	80
$\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$	1	5	—	95	—	—
$\text{Zn}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$	10^4	24	10	20	44	44
$\text{Ni}[(i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2]_2$	1	23	27	58	—	—
$\text{Ni}[(i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2]_2$	10^4	13	9	6	74	75
$\text{Ni}[(i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2]_2$	1	8	22	64	—	—
$\text{Ni}[(i\text{-Pr})_2\text{NCS}_2]_2$	10^4	5	21	6	71	71
$\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	1	6	4	24	—	—
$\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$	10^4	7	5.5	6	76	80
$\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$	1	7	18	66	—	—
$\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$	10^4	8	7.5	7	89	—

* $[\text{ROOH}]=0.1\text{M}$ catalytic decompositions and 0.02M for stoichiometric decompositions.

** % based on hydroperoxide decomposed.

大きい時,あるいは $[\text{ROOH}]/[\text{ML}_2]=1$ でも $[\text{ROOH}]/[\text{ML}_2]$ の値が1で $[\text{ROOH}]$ の濃度が高い時,ラジカル分解による生成物が優勢となる^{10,20)}。

金属錯体-ヒドロペルオキシド系の反応初期には,ラジカルが生成するようである。

亜鉛錯体とヒドロペルオキシドの混合物が炭化水素を自動酸化すること²⁶⁾や,この系にフェノール類^{27,28)}や,アミン類^{29,30)}を加えると,それらが消費されることはラジカルの存在を示唆する。亜鉛錯体-クミルヒドロペルオキシド系 $[\text{ROOH}]=0.25\text{ M}$, $[\text{ZnL}_2]=1.25\times 10^{-2}\text{ M}$, 70°C)において,第一段階が終了した時点での生成物は,ラジカル分解による生成物が優勢であった²³⁾。

亜鉛錯体-*t*-ブチルヒドロペルオキシド系で生じると思われるラジカルを,ESRで直接的に捕える試み³¹⁾は不成功に終わったが,ニッケル錯体-*t*-ブチルヒドロペルオキシド(あるいはテトラリルヒドロペルオキシド)系では,*t*-ブチルペルオキシラジカル(あるいはテトラリルペルオキシラジカル)の生成がESRによって確認されている $([\text{ROOH}]/[\text{NiL}_2]=150\text{ の時})$ ²¹⁾。最近,大勝らは,フェノール性残基を含むキレート配位子を持つ新しい含硫黄銅錯体を合成し,その錯体によるクミルヒドロペルオキシドの分解反応をESRで測定したところ,配位子のフェノキシラジカルが観測された³²⁾。これは,反応系におけるラジカルの存在を強く示唆している。

$\text{Cu}[\text{Et}_2\text{PS}_2]_2$ -クミルヒドロペルオキシド系では,まず,ラジカル分解の生成物である α -メチルスチレンが生成し,その後,銅錯体が不溶性物質に変化し,イオン分解の生成物であるフェノールができる。この不溶性物質は,クミルヒドロペルオキシドを分解する能力があり,しかも,反応系からこの物質を取り除くと分解反応が進まないことから,イオン分解の触媒ではないかと考えられている²²⁾。この不溶性物質は,*t*-ブチルヒドロペルオキシドを分解する能力は無いが,このことは, $\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ -*t*-ブチルヒドロペルオキシド系で,銅錯体が消滅した後は,イオン分解が起こらない,という事実とも矛盾しない。

3.2.2. 含硫黄金属錯体に由来する生成物 ジスルフィド $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_2$ と金属硫酸塩 (MSO_4) が生成する場合が多い。

$\text{Zn}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ と四倍量のクミルヒドロペルオキシドの反応で, $[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_6\text{ZnO}$ を得たという報告³³⁾がある。この塩は,ヒドロペルオキシドを分解する能力を有する。

Ivanov ら³⁴⁾は,亜鉛錯体-ヒドロペルオキシド系か

ら, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を単離し,赤外スペクトルで同定した。Burn ら²³⁾も,亜鉛錯体-クミルヒドロペルオキシド系において,第一段階の終点においてジスルフィドを,第二段階の終点において $\text{ZnO}\cdot\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に相当すると思われる不溶性物質を得ている。ジスルフィドは,ニッケル錯体-クミルヒドロペルオキシド系においても生成する²⁵⁾。 $\text{Cu}[(i\text{-PrO})_2\text{PS}_2]_2$ -クミルヒドロペルオキシド系では,反応の進行と共に銅錯体が減少し,第一段階が終った時点で構造不明の不溶性物質(50%が CuSO_4)が生成する。 $\text{Cu}[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2$ -*t*-ブチルヒドロペルオキシド系では,反応の進行と共に,銅錯体の減少速度と同速度で新たな錯体($g=2.0651$, $a_{\text{Cu}}=77.1\text{ G}$)が出現し,ヒドロペルオキシドが過剰な場合には,最終的に CuSO_4 となった²²⁾。

3.3. 反応機構 含硫黄金属錯体によるヒドロペルオキシドの三段階の分解反応の反応機構については,長い間,議論の対象となってきた。

〔第一段階〕

この段階では,ヒドロペルオキシドの比較的速い分解がおこる。以下の三つのスキームが考えられている²³⁾。スキーム6では,ジスルフィドと α -クミルアルコール,また,スキーム7では, α -クミルアルコールが生成し,スキーム8では, α -メチルスチレン,あるいはフェノ

Scheme 6

Scheme 7

H_3PO_4 などによるクメンヒドロペルオキシドの分解 (90°C) を行い、その分解曲線から、 SO_2 とスルフェン酸 (RSOH) の二つを触媒の有力な候補と考えている。

Scott ら^{25, 26, 42)} も、 SO_2 説をとっているが、最近⁴³⁻⁴⁵⁾、スキーム 10 を提案した。反応初期に生成したジスルフィドが、化合物 4、化合物 5 をへて、最終的に、硫酸、二酸化硫黄、三酸化硫黄となって、イオン分解に寄与する。ジスルフィドの存在は、薄層クロマトグラフィーにより確認し、化合物 4、化合物 5 の存在は、赤外スペクトルの吸収 (>S=O , R-OH $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{=P}$ O-SO_2^- の吸収) から、推測している。

二酸化硫黄あるいは硫酸説においては、反応の第二段階で生成する不溶性物質と二酸化硫黄あるいは硫酸との関係は明らかではない。

4. おわりに

含硫黄金属錯体による酸化防止機構の解明のための着実な努力がなされた結果、反応の骨格はほぼ明らかとなり、活性種は絞られてきた。残されている不明な部分の解明と共に、金属錯体が使われている実際の反応系のメカニズムの解明、今まで現象論的アプローチが主であった、他の酸化防止剤との相乗効果の研究、そして新しい金属錯体の合成など、今後の精力的な研究が望まれる。

(昭和 59 年 6 月 19 日受理)

文 献

- 1) 自動酸化反応全般については、神谷佳男、有機酸化反応 (1973) 技報堂、松浦輝男、酸素酸化反応 (1977) 丸善、などの成書、および最近の総説である、大勝靖一、自動酸化の理論と実際、化学工業に連載中 (1983 年 1 月号〜) を参照されたい。
- 2a) J. A. Howard, "Frontiers of Free Radical Chemistry" (W. A. Pryor ed.), p. 237 (1980) Academic Press
- b) S. K. Ivanov, "Development in Polymer Stabilities" (G. Scott ed.), Vol. 3, p. 55 (1980) Applied Science
- c) 岡田美津雄、日石レビュー, **24**, 169 (1982)
- 3) A. J. Burn, *Advan. Chem. Ser.*, No. 75, 323 (1968)
- 4) J. A. Howard, Y. Ohkatsu, J. H. B. Chenier, K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **51**, 1543 (1973)
- 5) J. A. Howard, J. H. B. Chenier, *ibid.*, **54**, 382 (1976)
- 6) J. H. B. Chenier, J. A. Howard, J. C. Tait, *ibid.*, **56**, 157 (1978)
- 7) S. K. Ivanov, *Dokl. Bulg. Akad. Nauk*, **20**, 1153 (1967)
- 8) D. Shopov, S. K. Ivanov, *Int. Oxid. Symp. San Francisco preprint 1*, **1967**, 675
- 9) J. A. Howard, S.-B. Tong, *Can. J. Chem.*, **58**, 92 (1980)
- 10) A. J. Burn, *Tetrahedron*, **22**, 2153 (1966)
- 11) J. A. Howard, J. C. Tait, *Can. J. Chem.*, **56**, 164 (1978)
- 12) V. G. Vinogradova, Z. K. Maizus, *Kinet. Kat.*, **13**, 298 (1972)
- 13) A. N. Zverev, V. G. Vinogradova, E. G. Rukhadze, Z. K. Maizus, *Izv. Akd. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **1973**, 2437
- 14) V. G. Vinogradova, A. N. Zverev, Z. K. Maizus, *Kinet. Katal.*, **15**, 323 (1974)
- 15) V. G. Vinogradova, A. N. Zverev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **1975**, 2217
- 16) A. N. Zverev, V. G. Vinogradova, Z. K. Maizus, *ibid.*, **1975**, 2224
- 17) V. G. Vinogradova, A. N. Zverev, Z. K. Maizus, A. N. Emanuel, *Neftekhimiya*, **15**, 397 (1975)
- 18) T. Colcough, J. I. Cunneen, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4790
- 19) T. V. Listov, H. G. Ingersoll, J. Q. Adams, *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **14** (4), A 83 (1969)
- 20) Y. Ohkatsu, K. Kikkawa, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3606 (1978)
- 21) J. A. Howard, J. H. B. Chenier, *Can. J. Chem.*, **54**, 390 (1976)
- 22) J. H. B. Chenier, J. A. Howard, J. C. Tait, *ibid.*, **55**, 1644 (1977)
- 23) A. J. Burn, R. Cecil, V. O. Young, *J. Inst. Petrol.*, **57**, 319 (1971)
- 24) J. A. Howard, T. Yamada, *Can. J. Chem.*, **60**, 224 (1982)
- 25) S. Al-Malaika, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **16**, 503 (1980)
- 26) J. D. Holdworth, G. Scott, D. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 469
- 27) S. K. Ivanov, I. Kateva, D. Shoppov, *Neftekhimiya*, **12**, 606 (1972)
- 28) S. K. Ivanov, V. S. Yuristin, D. Shoppov, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 3284 (1972)
- 29) J. Kateva, S. K. Ivanov, *Erdöl Kohle*, **26**, 77 (1973)
- 30) Y. D. Kateva, S. K. Ivanov, *Dokl. Bulg. Akad. Nauk*, **28**, 83 (1975)
- 31) G. Brunton, B. C. Gilbert, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 650
- 32) Y. Ohkatsu, K. Kikkawa, T. Osa, 石油学会誌, **23**, 16 (1980)
- 33) E. Rossi, L. Imperato, *Chim. Ind.*, **53**, 838 (1971)
- 34) J. Kateva, S. K. Ivanov, *J. Polym. Chem.*, **17**,

- 2707 (1979)
- 35) S. K. Ivanov, Y. D. Kateva, D. Shoppov, *Neftekhimiya*, **12**, 606 (1972)
- 36) Y. Kateva, S. K. Ivanov, *Erdöl Kohle*, **77**, 26 (1973)
- 37) S. K. Ivanov, J. D. Kateva, *J. Polym. Sci. Symposium*, **57**, 237 (1976)
- 38) S. K. Ivanov, Y. Kateva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **6**, 243 (1977)
- 39) G. V. Kennery, W. L. Patterson, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1917 (1956)
- 40) J. Kateva, S. K. Ivanov, *J. Polym. Sci.*, **17**, 2707 (1979)
- 41) S. K. Ivanov, Y. Kateva, *Neftekhimiya*, **18**, 417 (1978)
- 42) M. J. Husbands, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **15**, 249 (1979)
- 43) S. Al-Malaika, G. Scott, *Polymer*, **23**, 1171 (1982)
- 44) S. Al-Malaika, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **19**, 253 (1983)
- 45) S. Al-Malaika, G. Scott, *Polym. Commun.*, **24**, 24 (1983)

勤務先・住所などの変更についてお願い

住所、勤務先などに移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願います。

会 員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎連絡先は○を付けて指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を詳記して下さい。